

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335870

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

C23C 30/00

C23C 14/08

C23C 16/30

C23C 28/04

(21)Application number : 10-159894

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD  
HITACHI TOOL ENG LTD

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : ISHII TOSHIO  
GONDA MASAYUKI  
UEDA HIROSHI  
SHIMA NOBUHIKO

### (54) TITANIUM CARBONITRIDE-ALUMINUM OXIDE-COATED TOOL

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a useful titanium carbonitride-aluminum oxide-coated tool good in the mechanical strength of a titanium carbonitride layer itself and the adhesion of an aluminum oxide layer formed thereon and excellent in machinability.

**SOLUTION:** In this titanium carbonitride-aluminum oxide-coated tool in which, on the surface of a substrate, a single layer film of either one of the carbide, nitride, carbonitride, carboxide, nitrooxide or carbonitrogen oxide of the group IVa, Va and VIa metals in the Periodic Table or a multilayer film of  $\geq$  two kinds and an aluminum oxide layer are formed, also, at least one layer thereof is composed of a titanium carbonitride layer, and moreover, a layer essentially consisting of aluminum oxide is formed on the upper layer side, the boundary face of twin crystals contained in the titanium carbonitride layer exists within the angle of 80 to 90 degrees from the direction of the tangent of the surface of the substrate.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335870

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup> C 23 C 36/00 14/08 16/30 28/04	類別記号 F I C 23 C 36/00 14/08 16/30 28/04	C N
(21) 出願番号 特願平10-159394 (22) 出願日 平成10年(1998) 5月25日		
(71) 出願人 000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号 (71) 出願人 000233008 日立ツール株式会社 東京都江東区東陽4丁目1番13号 (72) 発明者 石井 敏夫 埼玉県熊谷市三ヶ所5200番地日立金属株式 会社磁性材料研究所内 (72) 発明者 権田 正幸 埼玉県熊谷市三ヶ所5200番地日立金属株式 会社磁性材料研究所内		
(54) 【発明の名称】 炭素化チタン・酸化アルミニウム被覆工具		
(57) 【要約】		

## (57) 【要約】

【課題】 チタンの炭素化層自体の機械強度およびその上に成膜した酸化アルミニウム層の密着性が良く、切削特性に優れた有用な炭素化チタン・酸化アルミニウム被覆工具を実現する。

【解決手段】 基体表面に周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭素化合物、炭酸化合物、窒酸化合物、炭素酸化合物のいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜並びに酸化アルミニウム層を被覆してなり、かつその少なくとも一層がチタンの炭素化合物であり、さらにその上層側に酸化アルミニウムを主とする層が形成されている炭素化チタン・酸化アルミニウム被覆工具において、前記チタンの炭素化合物層に含まれる双晶境界面が基体表面の研磨方向から80°〜90°の角度内にあることを特徴とする炭素化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。



(2)

特開平11-335870

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物、炭窒酸化物のいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜並びに酸化アルミニウム層を被覆してなり、かつその少なくとも一層がチタンの炭窒化物層であり、さらにその上層側に酸化アルミニウムを主とする層が形成されている炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具において、

前記チタンの炭窒化物層に含まれる双晶境界面が基材表面の接線方向から80°〜90°の角度内にあることを特徴とする炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項2】 前記チタンの炭窒化物層の上に双晶構造を持った結晶粒を含有する層が形成されている請求項1に記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項3】 前記チタンの炭窒化物層の上に形成された層の双晶境界面が下地である前記チタンの炭窒化物層の双晶境界面から連続して延びる請求項2に記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項4】 前記チタンの炭窒化物層の上に形成された層がチタンの炭化物、チタンの炭窒化物、チタンの炭窒酸化物のいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜からなる請求項1乃至3のいずれかに記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項5】 前記チタンの炭窒化物層の直上または前記チタンの炭窒化物層の上に形成された層の上に、α型酸化アルミニウムを主とする層が少なくとも一層形成されている請求項1乃至4のいずれかに記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項6】 前記α型酸化アルミニウムを主とする層の等価X線回折強度比が最大である面が(110)面である請求項5に記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項7】 前記α型酸化アルミニウムを主とする層のX線回折最強度ピーク面が(110)面である請求項1乃至6のいずれかに記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【請求項8】 周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物のうちの少なくとも一種以上とFe、Ni、Co、W、Mo、Crのうちの少なくとも一種以上とからなる超硬合金を基材とする請求項1乃至7のいずれかに記載の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、被覆工具は超硬合金、高硬度鋼、特殊鋼からなる基材表面に硬質皮膜を化学蒸着法

2

や、物理蒸着法により成膜して作製される。このような被覆工具は皮膜の耐摩耗性と基材の強靱性とを兼ね備えており、広く実用に供されている。特に、高硬度皮膜を高速で切削する場合、切削工具の刃先温度は1000℃前後まで上がり、被削材との接触による摩擦や断続切削等の機械的衝撃に耐える必要がある。このため、耐摩耗性と強靱性とを兼ね備えた被覆工具が重要されている。

【0003】 硬質皮膜には、耐摩耗性や靱性に優れた周期律表Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物層や耐酸化性に優れた酸化膜が単層あるいは多層膜として用いられている。前者では例えばTiN、TiC、TiCNが利用されており、後者には主にアルミナ系のα型酸化アルミニウムやκ型酸化アルミニウム等が利用されている。後者の酸化膜は硬質の非酸化膜の酸化を防止するのが主な役割である。

【0004】 この非酸化膜の上に酸化膜を形成した多層膜構造の欠点は、非酸化膜の機械強度特に層内の境界強度が弱く脆性から破断し易いこと、また、非酸化膜と酸化膜との間の密着性が低いことである。また、前記酸化膜としてκ型酸化アルミニウム膜を用いた場合、κ型酸化アルミニウム膜の長所は前記非酸化膜との密着性が比較的良好事であり、欠点は不安定状態の酸化アルミニウムであるため碎粉物や高硬度皮膜を切削し刃先温度が高温に達した場合などにα型酸化アルミニウムに変遷し易く、その時の体積変化によって膜中にクラックが入り、膜が剥がれ易いということである。これに於いて、α型酸化アルミニウム膜は高温でも安定な酸化アルミニウム膜であり耐酸化性と高温特性に優れたもの、一般にκ型酸化アルミニウム膜に比べて下地の非酸化膜から剥がれ易いと云う欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の課題は、チタンの炭窒化層自体の機械強度およびその上に成膜した酸化アルミニウム層の密着性が良く、切削特性に優れた有用な炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具を実現することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決するために鋭意研究してきた結果、基材表面に周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物、炭窒酸化物のいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜並びに酸化アルミニウム層を被覆してなり、かつその少なくとも一層がチタンの炭窒化物層であり、さらにその上層側に酸化アルミニウムを主とする層が形成されている炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具において、その双晶境界面が基材表面の接線方向から80°〜90°度好ましくは85°〜90°度の角度内にある双晶構造を持った結晶粒を含有するチタンの炭窒化物層を用いることにより、チタンの炭窒化物層等非酸化膜自体の機械強度が高まるとともに、

(3)

特開平11-335870

3

その上に成膜した酸化アルミニウム層との密着性が優れ、工具として切削耐久特性等が優れることを見出し、本発明に想到した。

【0007】すなわち本発明は、基体表面に周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物、炭窒酸化物のいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜並びに酸化アルミニウム層を被覆してなり、かつその少なくとも一層がチタンの炭窒化物層であり、さらにその上層側に酸化アルミニウムを主とする層が形成されている炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具において、前記チタンの炭窒化物層に含まれる双晶境界面が基体表面の接線方向から80〜90度好ましくは85〜90度の角度内にある炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具である。本発明の被覆工具はチタンの炭窒化物層が双晶構造を持っておりかつ後述の図1からもわかるように双晶境界面が基体表面の接線方向（図1の下辺方向）に対して略垂直に形成されている。よって、チタンの炭窒化物層の双晶を形成する結晶粒が相互に直接接触しておりかつエッジキンラルに成長しているため、粒界の強度が高くなるとともに、結晶粒の粗大化が防止され、良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0008】また、前記チタンの炭窒化物層の上に双晶構造を持った結晶粒を含有する層が形成されている炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具であり、前記チタンの炭窒化物層の上に形成された層の双晶境界部が下地である前記チタンの炭窒化物層の双晶境界部から連続している炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具である。チタンの炭窒化物層の上に形成された層の双晶境界部が下地であるチタンの炭窒化物層の双晶境界部から連続していることによりこれらの両層が接合物を介することなく連続して成膜されており、両層間の密着性が良く良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0009】また、前記チタンの炭窒化物層の上に形成された層がチタンの炭化物、チタンの炭酸化物、チタンの炭窒酸化物のいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜からなる炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具である。チタンの炭窒化物層の上にチタンの炭化物を形成することによりチタンの炭窒化物層よりも膜の硬度が上昇し耐摩耗性が良くなるとともに、チタンの炭酸化物、チタンの炭窒酸化物による酸化層を形成することによりその上にα型酸化アルミニウムやα型酸化アルミニウム等の酸化アルミニウム膜を密着性良く成膜できるように、良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0010】また、前記チタンの炭窒化物層の直上または前記チタンの炭窒化物層の上に形成された層の上に、α型酸化アルミニウムを主とする層が少なくとも一層形成されている炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具である。前記チタンの炭窒化物層の直上または前記チタ

(3)

4

ンの炭窒化物層の上に形成された層の上に、α型酸化アルミニウムを主とする層を少なくとも一層形成することにより、高温特性の優れた酸化層を下地膜との密着性良く成膜することができるようになり、良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0011】また、前記α型酸化アルミニウムを主とする層の、後述の等価X線回折強度比PRが最盛である面が（110）面である炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具であり、前記α型酸化アルミニウムを主とする層のX線回折最盛ピーク面が（110）面である炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具である。α型酸化アルミニウムを主とする層の等価X線回折強度比PRが最盛である面が（110）面であることによりα型酸化アルミニウム膜の下地膜との密着性が良く、良好な切削耐久特性が実現され、さらにα型酸化アルミニウムを主とする層のX線回折最盛ピーク面が（110）面であることによりα型酸化アルミニウム膜の下地膜との密着性がさらに良くなり、より良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

20

【0012】また、周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物のうちの少なくとも一種以上とFe、Ni、Co、W、Mo、Crのうちの少なくとも一種以上とからなる超硬質合金を基体とする炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具である。上記の超硬質合金を基体とすることにより本被覆合金全体の靱性、硬度、耐熱性がバランス良く高まり被覆工具として良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を、酸化アルミニウム層の代表としてα型酸化アルミニウム層に即して、詳説する。本発明の被覆工具において、α型酸化アルミニウム層のθ-2θ法により測定したX線回折ピークの測定は、ASTMファイルNo. 10-173（Powder Diffraction File Published by JCPDS International Center for Diffraction Data）に記載のデータにより行った。表1はASTMファイルNo. 10-173に記載されているピーク強度が30以上である主なピークの反射面の面間距離d（nm）とX線源に波長0.15405nmであるCuのKα1線を用いた時の2θ値、および標準X線回折強度I<sub>h</sub>値をまとめたものである。I<sub>h</sub>値は、等方的に配向している粉末粒子の（hkl）面からのX線回折強度を表している。表1より（110）面のI<sub>h</sub>値が4.0のに対して（012）面のI<sub>h</sub>値は75であり、等方的に配向した粉末粒子の場合、（110）面のX線回折強度は（012）面の5.3%になることがわかる。

【0014】

【表1】

50

(4)

特開平11-335870

5					6			
	(101)面 ピーク	(104)面 ピーク	(110)面 ピーク	(113)面 ピーク	(024)面 ピーク	(110)面 ピーク	(124)面 ピーク	(080)面 ピーク
d (nm)	0.3479	0.2502	0.2879	0.2068	1.740	1.601	1.404	1.374
2θ (度)	28.58	35.13	37.78	43.36	62.65	67.62	66.65	68.19
I <sub>0</sub>	75	90	40	100	45	80	20	60

【0015】 $\alpha$ 型酸化アルミニウム層の基体表面の接線方向に対する配向の度合いを評価するために、次式で定義した等価X線回折強度比を求めることによりX線回折ピーク強度比を定量化した。

$$PR(hkl) = \{I(hkl)/I_0(hkl)\} / \{ \sum [I(hkl)/I_0(hkl)] / 8 \}$$

但し、 $\{hkl\} = \{012\}, \{104\}, \{110\}, \{113\}, \{024\}, \{116\}, \{124\}, \{030\}$

ここで $I(hkl)$ は $\{hkl\}$ 面による表測時のX線回折強度を表し、 $PR(hkl)$ はASTMのデータに記載された等方位すのX線ピーク強度 $I_0(hkl)$ に対する、X線回折で表測した成膜の $\{hkl\}$ 面からのX線回折ピーク強度 $I(hkl)$ の相対強度を示しており、 $PR(hkl)$ の値が大きい程 $\{hkl\}$ 面からのX線ピーク強度が他のピーク強度よりも強く、 $\{hkl\}$ 方向に測定サンプルが配向していることを示すものである。

【0016】以上、 $\alpha$ 型酸化アルミニウムに即して詳説したが、 $\pi$ 型酸化アルミニウムについても、先述したように、双晶境界面が基体表面の接線方向に対して略垂直に形成されていることにより、チタンの炭窒化物層の双晶を形成する結晶粒が相互に直接接触しかつエキバキシャルに成長しているため結晶粒界の強度が高くなるとともに、結晶粒の粗大化が防止でき、良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。また、同様に、チタンの炭窒化物層の上に形成された層の双晶境界部が下層であるチタンの炭窒化物層の双晶境界部から連続していることによりこれらの両層が複合物を介することなく連続して成膜されていることにより、両層間の密着性が良く良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0017】本発明の被覆工具を製作するために既知の成膜方法を採用できる。例えば、通常の化学蒸着法(熱CVD)、プラズマを付加した化学蒸着法(PACVD)、イオンプレーティング法等を用いることができる。用途は切削工具に限るものではなく、チタンの炭窒化物層および酸化アルミニウム層を含む多層の硬質皮膜を被覆した耐摩耗材や金型、溶着部品等でもよい。

【0018】本発明の被覆工具において、チタンの炭窒化物層はTiCNに限るものではない。例えばTiCNにCr、Zr、Ta、Mg、Y、Si、Bのうちのいずれか一種または二種以上を組み合わせて各元素を0.3～10重量%添加した膜でもよい。0.3重量%未満ではこれらを添加する効果が現れず、10重量%を超え

るとTiCN膜の耐摩耗、高靱性の効果が低くなる欠点が見れる。また、チタンの炭窒化物層は $CH_3CN$ とTiC<sub>1</sub>とを反応させて成膜する所謂MT-TiCN膜に限るものではなく、 $CH_4$ 、 $N_2$ 、TiC<sub>1</sub>を反応させて成膜する従来のTiCN膜でもよい。また、本発明の被覆工具において、チタンの炭窒化物層の上層はTiC、Ti<sub>2</sub>CO、Ti<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>に限るものではない。例えばTiNあるいは原料ガスに $CH_4$ 、CNガスを用いずに $CH_4$ ガスと $N_2$ ガスを用いて成膜した他のTiCN等の膜でもよく、例えばTiCにCr、Zr、Ta、Mg、Y、Si、Bのうちのいずれか一種または二種以上を組み合わせて各元素を0.3～10重量%添加した膜でもよい。0.3重量%未満ではこれらを添加する効果が現れず、10重量%を超えるとTiCN膜の耐摩耗の効果が低くなる欠点が見れる。また、上記層には本発明の効果を消失しない範囲で不可逆の添加物、不純物を例えば数重量%程度まで含むことが許容される。また、下地膜はTiNに限るものではなく、例えば下地膜としてTiC膜を成膜した場合も上記実施例と同様の作用効果を得ることができる。

【0019】本発明の被覆工具に被覆することができる酸化アルミニウム膜として $\pi$ 型酸化アルミニウムまたは $\alpha$ 型酸化アルミニウム単層の膜を用いることができる。また、 $\alpha$ 型酸化アルミニウムと $\pi$ 型酸化アルミニウムとの混合膜でもよい。また、 $\alpha$ 型酸化アルミニウムと $\pi$ 型酸化アルミニウム、 $\gamma$ 型酸化アルミニウム、 $\delta$ 型酸化アルミニウム、 $\theta$ 型酸化アルミニウム、 $\chi$ 型酸化アルミニウムの少なくとも一種以上とからなる混合膜でもよい。また、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウム等に代表される他の酸化物との混合膜でもよい。なお、本発明における酸化アルミニウムを主とする層とは、80vol%以上の酸化アルミニウムを含む層からなり、理想的には不可逆不純物以外は $\alpha$ 型酸化アルミニウムおよび/または $\pi$ 型酸化アルミニウムからなることが好ましい。また、本発明における $\alpha$ 型酸化アルミニウムを主とする層とは、80vol%以上の $\alpha$ 型酸化アルミニウムを含む層。理想的には不可逆不純物以外は $\alpha$ 型酸化アルミニウムからなる層をいう。

【0020】本発明の被覆工具において、チタンの炭窒化物層、チタンの炭化物層、チタンの炭窒化物層、チタンの炭窒化物層、酸化アルミニウム層は必ずしも最外層である必要はなく、例えばさらにその上に少なくとも一層のチタン化合物(例えばTi<sub>2</sub>N層等)を被覆してもよい。

(5)

特開平11-335870

7

【0021】次に本発明の炭化工具を実施例により具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものでない。なお、下記の実施例および比較例において、単に％と記しているのは重量％を意味している。

【0022】

【実施例】組成がW/C72％、T1C8％、(Ta, Nb)C11％、Co9％の切削工具用超硬基板をCVD炉内にセットし、その表面に化学蒸着法によりH<sub>2</sub>キャリアーガスとTiCl<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを原料ガスに用い、0.3μm厚さのTiNを900℃でまず成膜した。次に、750～950℃でTiCl<sub>4</sub>ガスを0.5～2.5v/o1％、CH<sub>3</sub>CNガスを0.5～2.5v/o1％、N<sub>2</sub>ガスを25～45v/o1％、炭H<sub>2</sub>キャリアーガスで構成された原料ガスを毎分500mlだけCVD炉内に流し成膜圧力を20～100Torrの条件で反応させることにより6μm厚さのTiCN膜を成膜した。その後、950～1200℃でCH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>ガスの容積比が4～10のTiCl<sub>4</sub>ガスとCH<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>キャリアーガスとをそれぞれ2.00ml/分で5～30分間流してまず成膜し、そのまま連続して本成膜

加にさらに2.2～110ml/分のCO<sub>2</sub>ガスを追加して5～30分間成膜することによりチタンの炭化物および炭酸化物からなる層を作製した。次いで、AlCl<sub>3</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスを21/分とCO<sub>2</sub>ガス100ml/分およびH<sub>2</sub>ガスを8ml/分とをCVD炉内に流し1010℃で酸化アルミニウム膜を成膜した。その後、H<sub>2</sub>ガス41/分とTiCl<sub>4</sub>ガス50ml/分とN<sub>2</sub>ガス1.31/分を流し1010℃で酸化チタン膜を形成した本発明の炭化チタン・酸化アルミニウム炭化工具を作製した。

【0023】作製した本発明品の横断面の組織、特に、チタンの炭化炭化物に含みされている双晶境界面(線)と基体表面接線方向との角度を評価するために以下の方法で透過型電子顕微鏡用試料を作製した。まず基体表面と切断面のダイヤモンド刃が±0.5度以内で平行になるように本発明品をスライサーにセットして1.0mm厚さに切断した後、基体表面と平行に基体の切断面側(成膜面の裏面)から研磨して0.75mm厚さの試料を二面作製した。この二面の試料(図3の1、2)の膜面を合わせて接着剤(図3の3)により接着し図3の試料を作製した。次に、図3の試料を内径2.5mm、外径3.0mmの金属製チューブ(図4の4)内に接着剤(図4の5)により固定し、厚さ略0.5mmに研磨切り(図4の6)した後、その円板面をダイヤモンド砥粒を用いて厚さ略0.4mmに研磨した。そして、この試料円板面に透過型電子顕微鏡用単孔メッシュ(図5の7)を貼り付けた後、試料中央部(線形成部近傍)をイオンミリング方法により薄くして図5のその断面を示す透過型電子顕微鏡観察用試料を作製した。

【0024】図5の試料を透過型電子顕微鏡用試料ホル

ダーにセットした後、試料の基体表面の接線方向が透過型電子顕微鏡の試料観察用画面上で平行になるように試料のセット角度を調整し、試料の横組織を観望した。

【0025】図1は、実施例の条件で作製した本発明の代表的な炭化工具において観察されたチタンの炭化物質(図2の1)、チタンの炭化物および炭酸化物からなる層(図2の2)、酸化アルミニウム層(図2の3、3a、3b)部分のミクロ組織を(株)日立製作所製の透過型電子顕微鏡(H-9000NA)により倍率30万倍で撮影した写真である。図2は図1に対応した模式図である。図1、図2において、チタンの炭化炭化物の結晶粒(図2の1a、1bはその一部)上にチタンの炭化物および炭酸化物からなる層(図2の2a、2bはその一部)が形成されており、さらにその上に酸化アルミニウム層(図2の3a、3bはその一部)が形成されている。図1、図2に示される1a、1b部分の電子回折像を上記透過型電子顕微鏡により解像度25nmで観察した結果、両者はfcc結晶構造を持つとともに(110)面が同一面内(図1の写真画内)にあり、しかも1aと1bとが1cを境界にして連続の関係にあることから本発明の炭化工具はチタンの炭化炭化物1が双晶構造を持った結晶粒を含有していること、また、図1、図2からもわかるように双晶境界線1cが基体表面接線方向から89度の方向に形成されていることがわかった。ここで、図1の水平方向が基体表面接線方向である。基体の接線方向は、透過型電子顕微鏡の視野内において図1に示されている観察面下の基体表面の接線方向と画面の水平線とを平行にすることにより確保し、その後、試料を平行移動して図1の写真を撮影した。また、その上に成膜されているチタンの炭化物および炭酸化物からなる層の2a、2bの電子回折像から両者もfcc結晶構造の(110)面が同一面内(図1の写真画内)にあることがわかった。よって、2a、2bが双晶関係にあることや、チタンの炭化炭化物1、1b上にチタンの炭化物および炭酸化物からなる層2a、2bがエピタキシャルに成長していることがわかる。以上より、チタンの炭化炭化物1上にチタンの炭化物および炭酸化物からなる層2とが双晶構造を持ち、図1、図2より双晶境界線1cと2cが連続していることがわかる。ここで、図1の透過型電子顕微鏡写真は成膜面の断面を厚さ50μmに研磨した後、さらにイオンミリングにより観察面の厚さを極端に薄くした状態で電子線を観察面を透過させて撮影したものである。このため、チタンの炭化炭化物および/またはチタンの炭化物、炭酸化物の双晶部分が観察される確率は低いと考えられる。したがって、図1のように一視野に乃至二面所の双晶部分が観察されるということのはかなりの頻度でチタンの炭化炭化物および/またはチタンの炭化物、炭酸化物に双晶部分が存在していると判定される。

【0026】図6は実施例の条件で作製した本発明品の

(5)

特開平11-335870

7

【01021】次に本発明の被覆工具を実施例により具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない、なお、下記の実施例および比較例において、単に%と記しているのは重量%を意味している。

【01022】

【実施例】組成がW C 7.2%, T i C 8%, (T a, N b) C 1.1%, C o 9%の切削工用具用超硬基板をCVD炉内にセットし、その表面に化学蒸着法によりH<sub>2</sub>キャリアーガスとT i C 1,ガスとN<sub>2</sub>ガスとを原料ガスに用い、3 μm厚さのT i Nを900℃でまず形成した。次に、750℃～950℃でT i C 1,ガスを0.5～2.5 vol%, C H<sub>4</sub>, C Nガスを0.5～2.5 vol%, N<sub>2</sub>ガスを25～45 vol%, 残H<sub>2</sub>キャリアーガスで構成された原料ガスを概分5500 ml/分×CVD炉内に流し成膜圧力を20～100 Torrの条件で反応させることにより6 μm厚さのT i C N膜を成膜した。その後、950～1200℃でC H<sub>4</sub>/T i C 1,ガスの容積比が4～10のT i C 1,ガスとC H<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>キャリアーガスとをトータル2.00 ml/分×5～30分間流してまず成膜し、そのまま連続して本被覆ガスにさらに2.2～110 ml/分のC O<sub>2</sub>ガスを追加して5～30分間成膜することによりチタンの炭化物および炭酸化物からなる層を形成した。次いで、A C 1,ガスとH<sub>2</sub>ガス2.1/分とC O<sub>2</sub>ガス100 ml/分およびH<sub>2</sub> Sガス8 ml/分とをCVD炉内に流し1010℃で酸化アルミニウム膜を成膜した。その後、H<sub>2</sub>ガス4.1/分とT i C 1,ガス50 ml/分とN<sub>2</sub>ガス1.3.1/分を流し1010℃で窒化チタン膜を形成した。本発明の炭化チタン・酸化アルミニウム被覆工具を作製した。

【01023】作製した本発明品の断面の組織 特に、チタンの炭化物層に含まれている双晶境界面(線)と基体表面接線方向との角度を評価するために以下の方法で透過型電子顕微鏡用試料を作製した。まず基体表面と切断用のダイヤモンド刃とが3.0.5度以内で平行になるように本発明品をスライサーにセットして1.0 mm厚さに切断した後、基体表面と平行に基体の切断面側(成膜面の裏側)から研削して0.75 mm厚さの試料を二面作製した。この二面の試料(図3の1,2)の膜面を合わせて接着剤(図3の3)により接着し図3の試料を作製した。次に、図3の試料を内径2.5 mm、外径3.0 mmの金属製チューブ(図4の4)内に接着剤(図4の5)により固定し、厚さ略り、5 mmに縮切り(図4の6)した後、その内面をダイヤモンド砥粒を用いて厚さ略り0.4 mmに研削した。そして、この試料円板面に透過型電子顕微鏡用単孔メッシュ(図5の7)を貼り付けた。試料中央部(環形成部近傍)をイオンリング方法により研磨して図5にその断面を示す透過型電子顕微鏡観察用試料を作製した。

【01024】図5の試料を透過型電子顕微鏡用試料ホル

ダーにセットした後、試料の基体表面の接線方向が透過型電子顕微鏡の試料観察用断面上で平行になるように試料のセット角度を調整し、基試料の導線組織を観照した。

【01025】図1は、実施例の条件で作製した本発明の代表的な被覆工具において観察されたチタンの炭化物層(図2の1)、チタンの炭化物および炭酸化物からなる層(図2の2)、酸化アルミニウム層(図2の3、3 a、3 b)部分のミクロ組織を(株)日立製作所製の透過型電子顕微鏡(H-9000 NA)により倍率30万倍で撮影した写真である。図2は図1に対応した模式図である。図1、図2において、チタンの炭化物層の結晶粒(図2の1 a、1 bはその一部)上にチタンの炭化物および炭酸化物からなる層(図2の2 a、2 bはその一部)が形成されており、さらにその上に酸化アルミニウム層(図2の3 a、3 bはその一部)が形成されている。図1、図2に示されている1 a、1 b部分の電子顕微鏡像を上記透過型電子顕微鏡により所定倍率25 nmで観察した結果、両者はf c c結晶構造を持つとともに(110)面が同一面内(図1の写真面内)にあり、しかも1 aと1 bとが1 cを境界にして鏡映関係にあることから本発明の被覆工具はチタンの炭化物層1が双晶構造を持った結晶粒を含有していること、また、図1、図2からもわかるように双晶境界線1 cが基体表面接線方向から89度の方向に形成されていることがわかった。ここで、図1の水平方向が基体表面接線方向である。基体の接線方向は、透過型電子顕微鏡の断面(視野)内において図1に示されている観察面下の基体表面の接線方向と断面の水平線とを平行にすることにより確保し、その後、試料を平行移動して図1の写真を撮影した。また、その上に成膜されているチタンの炭化物および炭酸化物からなる層中の2 a、2 bの電子顕微鏡像から両者はf c c結晶構造の(110)面が同一面内(図1の写真面内)にあることがわかった。よって、2 a、2 bが双晶関係にあることや、チタンの炭化物層1 a、1 b上にチタンの炭化物および炭酸化物からなる層2 a、2 bがエピタキシャルに成長していることがわかった。以上より、チタンの炭化物層1上にチタンの炭化物および炭酸化物からなる層2が双晶構造を持ち、図1、図2より双晶境界線1 cと2 cが連続していることがわかる。ここで、図1の透過型電子顕微鏡写真は成膜面の断面を厚さ50 μmに研磨した後、さらにイオンリングにより観察面の厚さを極端に薄くした状態で電子線を断面面を透過させて撮影したものである。このため、チタンの炭化物層および/またはチタンの炭化物層、炭酸化物層の双晶部分が観察される確率は低いと考えられる。したがって、図1のように一視野に一乃至二箇所の双晶部分が観察されるということではかなりの頻度でチタンの炭化物層および/またはチタンの炭化物層、炭酸化物層に双晶部分が存在していると判定される。

【01026】図6は実施例の条件で作製した本発明品の



(6)

特開平11-335870

9

代表的な皮膜部分を試料面にして環形電気（棒）製のX線回折装置（RU-2000H）を用いて $2\theta$ 走査法により $2\theta = 10 \sim 145$ 度の範囲で測定したX線回折パターンである。X線源はCuK $\alpha$ 1線（ $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ）を用い、ノイズ（バックグラウンド）は装置に内蔵されたソフトにより除去した。図6から、この酸化アルミニウム層は $\alpha$ 型酸化アルミニウムであり、そのX線回折ピーク強度は $2\theta$ 値が $37.78$ 度である（ $110$ ）面が最も強いことがわかる。

【0027】表2は実施例で作製した本発明品のチタン10の炭素化物質に含まれる双晶境界線の基体表面微細方向本

\*からの角度 $\omega$ と $\alpha$ 型酸化アルミニウム層のX線回折ピーク強度 $I(hkl)$ を、表3は同角度 $\omega$ と等価X線回折ピーク強度比 $PR(hkl)$ との測定結果を示したものである。本発明品はチタンの炭素化物質に含まれる双晶境界線の基体表面微細方向からの角度 $\omega$ が $80 \sim 90$ 度の範囲内にあり、かつ $\alpha$ 型酸化アルミニウム層のX線回折ピーク強度 $I(hkl)$ のうちの $I(110)$ が最大乃至は等価X線回折ピーク強度比 $PR(hkl)$ のうちの $PR(110)$ が最大値を示すことがわかる。

【0028】

【表2】

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
双晶境界線の角度 $\omega$ (度)	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
I (012)	670	2495	3158	2957	4179	3158	4279	1640	4195	841	6352
I (104)	717	2157	1594	4647	1159	2294	1095	542	2219	475	213
I (110)	414	2025	2138	2397	3235	2107	4789	2205	14715	8402	2206
I (113)	128	1512	849	480	971	486	202	628	3751	301	229
I (024)	195	1101	1595	1212	1222	1240	1556	620	1714	456	3156
I (118)	438	2288	971	605	1849	535	217	825	1280	272	0
I (124)	175	808	809	148	316	126	72	298	706	187	543
I (080)	178	1322	408	717	445	628	92	755	4880	554	0

【0029】

※ ※【表3】

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
双晶境界線の角度 $\omega$ (度)	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
PR (012)	1.14	1.07	1.89	1.42	1.83	1.49	1.78	1.87	0.87	0.50	0.89
PR (104)	1.08	1.18	0.62	1.96	0.41	0.24	0.25	0.35	0.71	0.14	0.02
PR (110)	1.32	1.84	2.45	2.45	1.87	1.19	1.07	0.41	4.31	6.05	6.45
PR (113)	0.07	0.58	0.25	0.15	0.32	0.14	0.04	0.08	0.45	0.13	0.02
PR (024)	0.85	0.78	1.29	0.97	1.35	0.88	1.10	0.82	0.47	0.49	0.06
PR (118)	1.25	1.45	0.75	0.42	0.88	0.45	0.08	0.61	0.89	0.24	0.03
PR (124)	0.75	0.54	0.51	0.09	0.35	0.08	0.05	0.76	0.79	0.23	0.08
PR (080)	0.70	0.98	0.35	0.82	0.30	0.43	0.04	0.30	1.90	0.33	0.05

【0030】次に、実施例の条件で作製した切削工具5個を用いて碑物の被削材を以下の条件で1時間連続切削試験した後に、各切削工具のチタンの炭素化物質や酸化アルミニウム層の剥離状況を倍率200倍の光学顕微鏡により観察し、評価した。

被削材 FC25 (HB230)

切削速度 300 m/min

送り 0.3 mm/rev

切り込み 2.0 mm

水溶性切削油使用

この切削試験の結果、上記本発明品はいずれも1時間連

続切削後もチタンの炭素化物質や酸化アルミニウム層の剥離が見られず切削耐久特性が優れていることが判明した。特に、上記本発明品のうちNo. 6～11の試料は1.5時間連続切削後もチタンの炭素化物質や酸化アルミニウム層の剥離が見られず切削耐久特性が特に優れていることが判明した。また、実施例の条件で作製した切削工具5個を以下の条件で連続切削し、1,000回磨製切削後に刃先先端の欠け状況を倍率50倍の实体顕微鏡で観察し、評価した。

被削材 SCM材

切削条件 100 m/min

(7)

特開平11-335870

11

12

送り 0.3 mm/rev

切り込み 2.0 mm

この切削試験後の上記本発明品は、いずれも刃先が健全で欠損不良等は全く認められなかった。

【0031】(従来例) チタンの炭窒化物層のミクロ組織および酸化アルミニウム層のX線回折結果と炭窒化チタン-酸化アルミニウム被覆工具の切削耐久特性との相関を明確にするために行った従来例を以下に説明する。

上記実施例と同様に組成がWC 72%、TiC 8%、

(Ta, Nb)C 11%、Co 9%の切削工具用超硬基

板の表面に化学蒸着法によりH<sub>2</sub>キャリアーガスとTi

Cl<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを原料ガスに用い、3 μm厚さ

のTiNを900℃でまず形成した。次に、990℃で

TiCl<sub>4</sub>ガスを1~2 vol%、CH<sub>4</sub>ガスを3~8 vol%

N<sub>2</sub>ガスを3~2 vol%、残H<sub>2</sub>キャリアーガス

で構成された原料ガスを毎分5.0 mlだけCVD炉

内に流し、成膜圧力7.5 Torrの条件下で反応させること

により6 μm厚さのTiCN膜を成膜した。その後、9

50~1020℃でCH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>ガスの容積比が4

~10のTiCl<sub>4</sub>ガスとCH<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>キャリアーガ

スをトータル2.0 ml/分で5~30分間流し\*

\*でまず成膜し、そのまま連続して本構成ガスのさらに

2.2~110 ml/分のCO<sub>2</sub>ガスを追加して5~3

0分間成膜することによりチタンの炭化物および炭窒化

物からなる層を作製した。次いで、AlCl<sub>3</sub>ガスとH<sub>2</sub>

ガス21/分とCO<sub>2</sub>ガス100 ml/分およびH<sub>2</sub>Sガ

ス8 ml/分とをCVD炉内に流し1010℃で酸化ア

ルミニウム膜を成膜した。その後、H<sub>2</sub>ガス41/分と

TiCl<sub>4</sub>ガス50 ml/分とN<sub>2</sub>ガス1.31/分を流

し1010℃で炭化チタン膜を形成した従来の炭化チ

タン-酸化アルミニウム被覆工具を作製した。

【0032】この従来の被覆工具においてチタンの炭窒

化物層近傍を実施例1と同様に透過型電子顕微鏡で観察

しチタンの炭窒化物層における双晶構造部の有無、双晶

境界線の基体表面の接線方向からの角度ω、α型酸化ア

ルミニウムのX線回折強度I(hkl)および等価X線

回折強度比PR(hkl)を評価し、表4、表5の結果

を得た。表4、表5より従来例品は、いずれもチタンの炭

窒化物層に双晶部が見られないか、見られても双晶境界

線が80度未満であることがわかる。

【0033】

【表4】

NO.	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
双晶境界線の有無	無し	無し	有り	有り	有り	有り
双晶境界線の角度ω(度)	—	—	70	78	76	73
I(012)	1110	2002	8569	1495	1325	23880
I(104)	8732	4050	1287	1541	777	6530
I(110)	852	457	1184	237	545	11248
I(112)	497	1538	4945	872	256	9488
I(024)	492	216	4450	702	600	15445
I(116)	3667	10675	2168	282	265	26128
I(124)	252	412	671	198	105	805
I(030)	850	375	3164	365	54	202

【0034】

※ 【表5】

NO.	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
双晶境界線の有無	無し	無し	有り	有り	有り	有り
双晶境界線の角度ω(度)	—	—	70	78	76	73
PR(012)	0.26	0.59	2.04	1.68	2.29	2.47
PR(104)	2.25	1.16	0.28	1.25	1.92	0.90
PR(110)	0.10	0.24	0.31	0.54	1.81	2.07
PR(112)	0.12	0.39	0.98	0.71	0.26	0.15
PR(024)	0.36	0.44	1.30	1.31	1.58	2.17
PR(116)	4.16	4.60	1.16	1.49	0.86	0.38
PR(124)	0.24	0.20	0.41	0.55	0.41	0.12
PR(030)	0.48	0.28	0.70	0.44	0.15	0.06

【0035】従来例の条件下で作製した切削工具5個を用いて上記実施例と同一の条件下で連続切削試験を行った結

果、この従来例品は、いずれも10分間連続切削後にチタ

ンの炭窒化物層や酸化アルミニウム層の剥離が見られ

13

(8)

特開平11-335870

14

た。また、従来例の条件で作製した切削工具5個を上記実施例と同一条件で連続切削し、1,000回連続切削後に刃先先端の欠け状況を倍率50倍の光学顕微鏡で観察した結果、いずれにも大きな欠けが発生しており、切削工具として耐久性が劣っていることが判明した。前記の連続切削試験、連続切削試験により発生した割傷、欠けはほとんどが酸化アルミニウム層と非酸化膜との界面あるいは各層内の粒界面から発生していた。

【0036】このように、その双晶境界線が基体表面の接線方向から80〜90度の範囲内、特に85〜90度の範囲内にあるチタンの炭窒化物層とその上に酸化アルミニウム層を被覆した本発明の被覆工具は従来に比して極端に切削耐久特性を改善するものである。

【0037】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、チタンの炭窒化物層自体の機械強度およびその上に成膜した酸化アルミニウム層の密着性が良く、切削耐久特性に優れた有用な炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具を本

実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具のセラミック材料組織を透過型電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図2】図1に対応した模式図である。

【図3】本発明の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具のセラミック材料組織評価用試料の作製方法の一部を説明する図である。

10 【図4】本発明の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具のセラミック材料組織評価用試料の作製方法の一部を説明する他の図である。

【図5】本発明の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具のセラミック材料組織評価用試料の作製方法の一部を説明するさらに他の図である。

【図6】本発明の炭窒化チタン・酸化アルミニウム被覆工具のX線回折パターンの一例を示す図である。

【図1】

図面代用写真

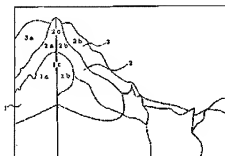


50nm

(9)

特開平11-335870

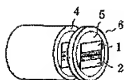
【図2】



【図3】



【図4】



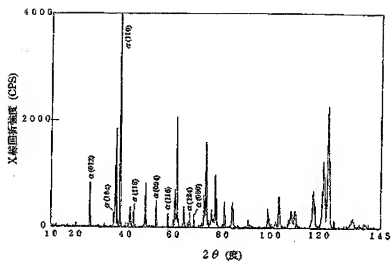
【図5】



(10)

特開平11-335870

【図6】




---

 フロントページの続き

(72)発明者 楠田 広志  
千葉県成田市新泉13番地の2日立ツール株  
式会社成田工場内

(72)発明者 島 順彦  
千葉県成田市新泉13番地の2日立ツール株  
式会社成田工場内